

# 使用済み自動車リサイクルにおける精密比重分離システムの開発

平良秀春、棚原 靖、國吉和男

使用済み自動車のリサイクルにおいて回収される小片の非鉄類からなるミックスメタルの種別分離を行うため、磁性流体による比重分離を検討した。また、比重分離に用いる磁性流体の低価格化を検討した。その結果、製鋼圧延において発生する粉体を用いて、製造コストが2,000円/Lの安価な磁性流体の製造が可能であることが解った。さらに磁性流体の基礎的製造条件も検討を行った。また、磁性流体を用いた比重分離に関して銅及びアルミニウムの分離を可能にする精密比重分離システムを構築した。そのシステムの評価を行ったところ、分離目標であった70%を達成するものであった。

## 1 はじめに

使用済み自動車のリサイクルについては平成 14 年に自動車リサイクル法が制定、一部実施されており、平成 16 年には完全実施される予定である。現状においては使用済み自動車のリサイクルは解体業者を経た後、シュレッダー業者によって、鉄・非鉄回収を行うというシステムで処理が行われている。使用済み自動車のリサイクルの基盤であるシュレッダー業界において使用済み自動車のリサイクルはリサイクル率を高めるために高度な分離技術を導入し、有価物を徹底して回収する方向へ移行すると言われている。その徹底した回収を行うために粉砕・選別を繰り返して行うが、既存の選別機を用いた場合、径の小さい非鉄類については銅、アルミニウム、真鍮及びステンレスなどの異種金属が混在としたミックスメタルとして回収される。この小片のミックスメタルを種別に選別することは技術的に非常に困難であり、混合した状態でそのまま取引されているが、年々、市場単価が低くなってきている。しかし、このミックスメタルを種別分離することができれば、それぞれの取引単価は向上する。

このような背景をふまえて、本研究においては精密比重分離において使用する磁性流体の低価格化を検討するとともに、シュレッダー業界を対象としたミックスメタルの種別分離を行う精密分離システムを構築した。

## 2 実験方法

### 2-1 磁性流体製造技術の開発

比重分離用の磁性流体製造コストの低減化を目指し、その製造方法等について検討を行った。現在、磁性流体は 13,000 円～2,000,000 円/L 程度の高い単価で販売されている。これは使用目的が原子力発電所の無接触軸受等の高度なものであるため、非常に高品質な物となっている。一方、比重分離に関してはその磁性流体の磁場制御の精度は無接触軸受等に見られるような高度な制御

は必要ないため、磁性流体の品質も比較的低いものが使用可能である。そこで研究の目標として比重分離用磁性流体の製造コストを具体的に 2,000 円程度までの低減化することを目標として検討を行った。

### 2-1-1 磁性流体

磁性流体はマグタイト等の強磁性体の超微粒子が水又は油との母液に分散しているものである。その超微粒子は 100nm 程度の非常に小さい粒子であるが、その超微粒子を母液にそのまま分散させても凝集が起り、超微粒子が見かけ上で大きな粒子に変化し沈殿する。凝集の要因として主に次の要因が考えられる。

①磁石としての粒子間の相互作用

②ファンデルワールス力の作用

しかし、これらの力は比較的小さく、粒子が極度に接近した場合にのみ作用するため、粒子間の接触を抑制することにより、凝集を抑制することが可能である。そこで、一般には磁性体の超微粒子を界面活性剤によりコーティングする方法が用いられている。この超微粒子を水中に分散させるためには、さらに母液である水に界面活性剤を添加する。図 1 に界面活性剤としてオレイン酸ナトリ

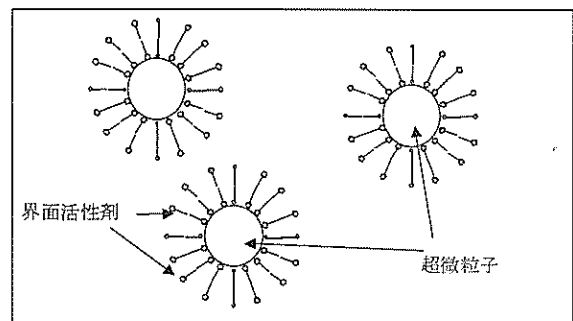


図 1 水分散系の磁性流体のモデル図

ウムを添加した際のモデルを示す。界面活性剤であるオレイン酸ナトリウムを溶解させた母液にオレイン酸ナト

リウムを吸着させた超微粒子を分散させると、超微粒子の表面を覆っていた親油性の膜に新たにオレイン酸ナトリウムの親油性の部位が付着し、最終的には親水性の部位が外側に向いた粒子となる。これにより、超微粒子は水に分散することが可能になる。この微粒子は粒径が100～200nmと非常に小さいため、重力よりも流体抵抗が大きいもしくは等しいため、長時間放置しても沈殿することはない。

### 2-1-2 磁性流体の湿式製造

湿式合成法は下飯坂らによる製造方法が基本的な技術となっている。<sup>1)</sup> この方法は1975年3月に特許申請されたが、すでに特許権が切れている技術であり、各磁性流体の製造メーカーにおいて広く使用されている技術である。<sup>2)</sup> その基本的な製造フローを図2に示す。ここで第一鉄塩と第二鉄塩を水中で反応させるとマグネタイト微粒子が生成することは古くから知られていたが、本技術はそのマグネタイト超微粒子にオレイン酸塩を吸着させ、水洗脱水して母液中に分散させる方法である。

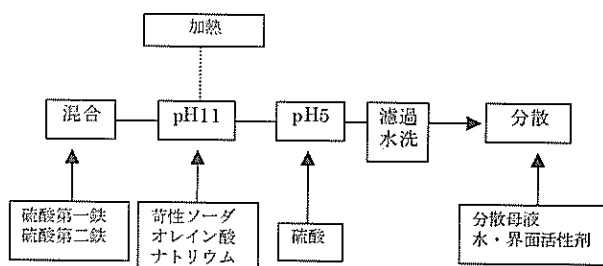


図2 磁性流体の湿式製造法の基本製造フロー

湿式製造における第一鉄塩及び第二鉄塩を供給する原料として比較的鉄純度の高い製鋼圧延において発生する粉体（以後、圧延粉体）を選択した。

図2の基本製造フローの前処理として、圧延粉体から各鉄塩を得るために酸による処理を行った。使用する酸は予備試験の結果より希硫酸及び希硝酸とした。

### 2-2 精密比重分離システム

小片のミックスメタルの種別分離を行うことを目的に磁性流体を用いた精密比重分離システムを開発試作し、分離試験を行った。

#### 2-2-1 比重分離の原理<sup>2)</sup>

比重分離は浮力を利用した分離方法であるが、浮力は液体が重量によって下方に引かれるためにおこる。磁気勾配 ( $\partial H / \partial z$ ) 下の  $x, y, z$  座標の空間に磁性流体を満たし、その中に体積の物質を入れる。その物質は磁性流体

から表面に圧力  $p$  を受ける。この場合の物体に働く浮力は下記の式により表される。

$$F = \rho g V - M \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \cdot V \quad (1)$$

磁性流体の見かけの比重を  $\rho'$  とすると、物体に働く浮力は  $F = \rho' g V$  であるから  $\rho'$  は下記の様に表される。

$$\rho' = \rho - \frac{M}{g} \frac{\partial H}{\partial z} \quad (2)$$

この式より磁気勾配 ( $\partial H / \partial z$ ) を制御することで、磁性流体の見かけの比重を変えることが可能であり、磁気勾配を高めることにより、見かけの比重  $\rho'$  を物質の  $\rho$  よりも大きくすることができ、比重差を利用した分離を行うことが可能である。

### 2-2-2 使用磁性流体

分離試験において使用する磁性流体はある程度大量に入手し易い市販の磁性流体を使用した。表1に使用した磁性流体の性状を示す。

表1 使用磁性流体の性状

品名	フェリコロイドW-40 (タイホー工業株式会社)
比重	1.396
粘度	20.7 mPa · s/25℃
平均粒径	206.1 nm
磁化	20.1 emv/g

## 3 結果及び考察

### 3-1 磁性流体製造技術の開発

#### 3-1-1 鉄塩の溶出

硫酸及び硫酸と硝酸の混酸による鉄塩の溶出について経時的に検討した。図3に硫酸溶出における鉄塩の経時変化を示す。また、図4に混酸溶出における鉄塩の経時変化を示す。試験を行う際の酸の濃度は1Nとし、温度は100℃、試料量は100ml中1gとした。

図3及び図4によると圧延粉体においては硫酸及び混酸ともに2時間において溶出速度が遅くなっている。その際のそれぞれの全鉄の溶出率をみると80～95%と比較的高い溶出率を示している。従って、この時点が実用レベルでの限界溶出率であると考えられる。グラフから、溶出される粒子に拡散係数の高い相と抵抗により拡散係数が小さい相が存在することが推定される。従って、前述した限界溶出率もさらに時間をかけて反応させれば徐々に高まると思われる。しかし、この溶出工程において加熱

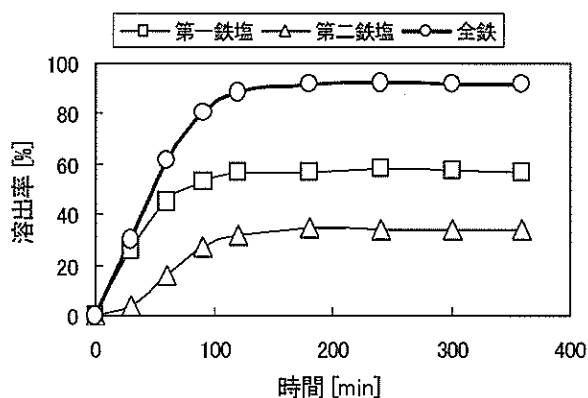


図3 硫酸溶液中の鉄塩溶出の経時変化

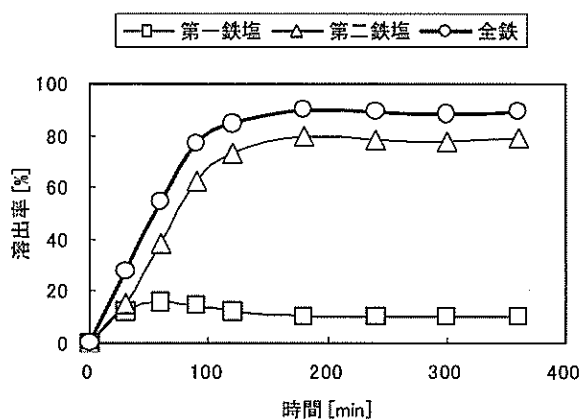


図4 混酸溶液中の鉄塩溶出の経時変化

を行っていることから、小さい溶出速度の領域で反応を進めるのはエネルギー効率が悪く、ある程度の収率を満たした段階で反応を終了させるほうが本研究の目的に適している。また、この溶出速度は温度による影響を大きく受けるが、基本的に温度が高いほど速度が高い結果になることが知られている。本研究ではこの温度と溶出速度の関係については検討を行わず、高い温度の領域である 100℃ で温度条件を確定し、その条件における製造に必要なパラメータを集めた。従って、温度 100℃ における必要時間は図から 2 時間とした。硫酸と混酸の違いをみると、硫酸と混酸では鉄塩の構成が全く異なることが確認できる。さらに、それぞれの第一鉄塩と第二鉄塩は限界溶出時間以降に安定した数値を示しており、濃度の変化がほとんどなくなることが解る。このことは実際の操作において有利であり、溶出工程における溶出時間の制御が用意であることが解る。

次に投入する試料の量と酸濃度に関する限界抽出率の関係を探る。最適な製造条件の選定を行った。圧延粉体における実験結果を図 5 に示す、基本的にここで使用する水はほとんどが廃水処理されるため、液量は少ない方が望ましい。また、酸についても使用量がコストにかか

るため、使用量はできるだけ少なくしたい。従って、可能な限り液量を減らし、酸の使用量を減らす条件を選定するために、固体試料投入率と限界抽出率を酸濃度毎にプロットした。使用水量は固体試料投入率から単位固体試料量に対する必要水量として算出できるようになっている。

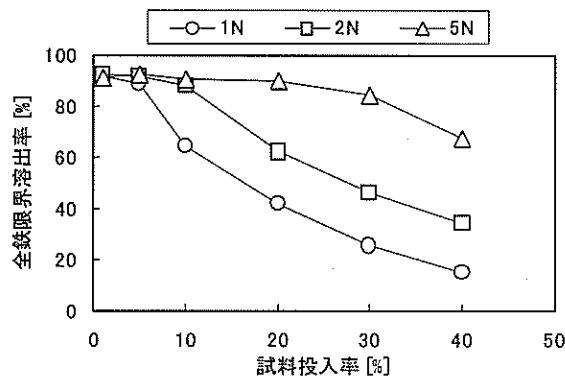


図5 固体試料投入量及び硫酸濃度と限界抽出率

硫酸濃度 1N においては試料投入率 5% までは安定した抽出率が得られているが、投入率が増加するに従って、抽出率の低下が見られる。これは酸の濃度を増加させてもある段階で起こっている現象で、ある酸濃度により抽出される固体試料量に限界があることを示している。実験操作において試料投入率が 20% を超えると攪拌等の諸操作が困難になったため、試料投入率については 20% が最適であると考えられる。そして、その際の限界抽出率が低減していない最小の酸濃度は 5N であった。これにより、製鋼スラグ及び圧延粉体から磁性流体を製造する第一段階の第一鉄塩及び第二鉄塩水溶液を得ることが可能であることが確認できたとともに、その製造における基本的な条件についても確認することができた。

### 3-1-2 磁性流体の製造

前節で磁性流体の出発原料となる第一段階の第一鉄塩及び第二鉄塩の水溶液を得ることができたので、この鉄塩水溶液を用いて磁性流体の製造が可能であるかを調べた。磁性流体の試作に当たっては前述の磁性流体製造の基本フローに従って行った。その結果、磁性流体の製造は可能であり、試作において、試薬の鉄塩を用いた場合と比較しても特に違いはなく、問題となることはなかった。その試作した磁性流体の外観を図 6 に示す。この磁性流体の分散性は安定しており、1 月程度静置しても沈殿は起こらず分散した状態を保っていた。また、磁性流体は磁石を近づけると液体自体が磁石に吸引される現象が見られるが、試作品に対し同様に磁石を近づけると液体が引き寄せられた。



図6 試作された磁性流体

次にマグネタイトの含有率と磁性流体の磁化の関係について調べた。その結果を図7に示す。

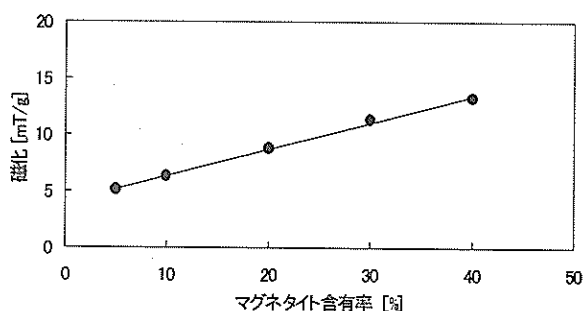


図7 マグネタイト含有率と磁化の関係

図によるとマグネタイト含有率が増加するに従い、磁化が増加していた。これにより磁化 14mT/g 以内の範囲において磁化の調整が可能であることが解った、磁化とマグネタイト含有率の関係式を次式に示す。

$$\sigma = 0.352 C + 5.27 \quad (3)$$

$\sigma$  : 磁化[mT/g] C : マグネタイト含有率 [%]

また、マグネタイト含有率が約 18%以上の領域で磁化を検討していないが、その濃度範囲においては流体の粘度が高く、さらに分散性及び操作性から実用に適さないと判断し検討を行っていない。

最後に締めくくりとして、これまでの試験結果を総合的に検討し、コストテーブル等の単価計算により、製造コストについて試算したところ、2,000 円/L 以下の製造コストを達成することが可能であった。

### 3-2 精密比重分離システム

使用済み自動車のシュレッダー処理から回収される小片ミックスメタルは鉄、アルミニウム、銅、真鍮、ステンレス等の金属やその他物質（ガラス等）が混在した物である。これらを種別に分類するに当たり、形状（大きさ）や比重等は比較的似通っており、通常の方法では種別分離が困難である。精密比重分離のシステム化に当たっては①原料由来の微粉雑物による磁性流体の劣

化、②磁性流体の効率的回収、③コンパクト化等について検討を行い、各単位操作の組み合わせにより、精密比重分離システムを構築した。

本システムにおける銅及びアルミニウムの分離能に関してミックスメタルの実施例を図8及び図9に示す。図により、研究開発目標として設定した銅及びアルミニウムの分離能 70%を達成することが可能であった。

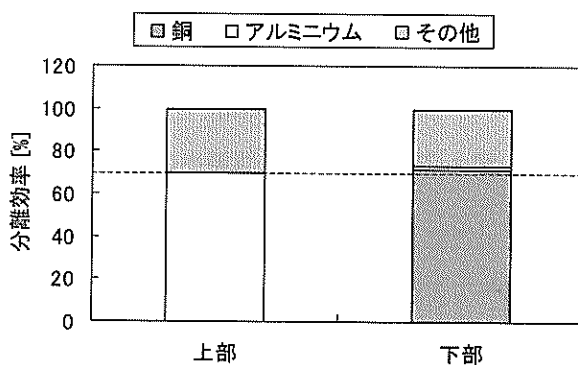


図8 ミックスメタルの分離試験結果(目視評価)

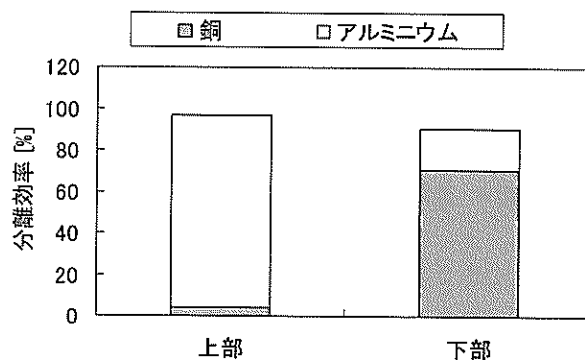


図9 ミックスメタルの分離試験結果(分析評価)

## 4 まとめ

磁性流体の製造技術及び磁性流体を用いた精密比重分離システムの構築について検討を行った結果、以下のことが解った。

- (1) 圧延粉体を原料とした磁性流体の製造は可能であり、その製造コストは2,000 円/L 以下を達成することが可能であった。
- (2) 精密比重分離システムにより、ミックスメタルの銅及びアルミニウムの分離能は目標値の 70 %以上を達成することが可能であった。

## 参考文献

- 1) 神山新一「磁性流体入門」産業図書 (1989)
- 2) 武富荒他「磁性流体 基礎と応用」日刊工業新聞 (1988)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。